

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-086854
(43)Date of publication of application : 30.03.1999

(51)Int.CI. H01M 4/38
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 09-246472 (71)Applicant : HITACHI LTD
(22)Date of filing : 11.09.1997 (72)Inventor : KANEDA JUNYA
TAKEUCHI SEIJI
HONBOU HIDETOSHI
MURANAKA TADASHI
INAGAKI MASATOSHI
KODAMA HIDEYO
AONO YASUHISA

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode active material suppressed for collapse and having a high capacity and a long life by forming the negative active material bearing the charging/discharging of a negative electrode material with grains containing the phase storing lithium and the phase storing no lithium.

SOLUTION: In a negative electrode material, the phase-storing lithium is made of one of 3B, 4B, 5B group elements, and it is preferably made of one of Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi. The phase-storing lithium is the phase of an inter-metallic compound made of at least one kind of element among Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi. The phase which stores no lithium is preferably a phase made of one of 4A, 5A, 6A group elements and at least one kind of element from among Mn, Fe, Co, Ni, Cu.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-86854

(43) 公開日 平成11年(1999)3月30日

(51) Int.Cl.⁶
H 01 M 4/38
4/02
10/40

識別記号

F I
H 01 M 4/38
4/02
10/40

Z
D
Z
B

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-246472
(22) 出願日 平成9年(1997)9月11日

(71) 出願人 000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(72) 発明者 金田 潤也
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
(72) 発明者 武内 灌士
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
(72) 発明者 本郷 英利
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

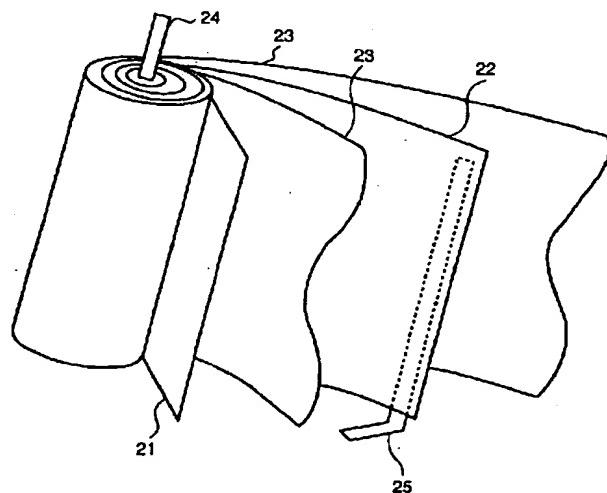
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】高容量、低不可逆容量で、充放電サイクル寿命の長いリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を主体とする負極と、正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質から成り、前記負極活物質がリチウムを吸蔵することができる相とリチウムを吸蔵しない相を共に含む粒子で構成されているリチウム二次電池。

図 6



【特許請求の範囲】

【請求項1】充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出するリチウム二次電池用負極材料において、前記負極材料の充放電を担う負極活物質がリチウムを吸蔵することができる相とリチウムを吸蔵しない相を共に含む粒子で構成されていることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

【請求項2】請求項2に記載の充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出するリチウム二次電池用負極材料において、リチウムを吸蔵することができる相が、3B、4B、5B族元素のいずれかから成る相であることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

【請求項3】請求項2に記載の充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出するリチウム二次電池用負極材料において、リチウムを吸蔵することができる相が、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Biのいずれかから成る相であることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

【請求項4】請求項2に記載の充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出するリチウム二次電池用負極材料において、リチウムを吸蔵することができる相が、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Biの少なくとも1種類を構成元素の一つとする金属間化合物の相であることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

【請求項5】請求項2に記載の充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出するリチウム二次電池用負極材料において、リチウムを吸蔵しない相が4A、5A、6A族元素およびMn、Fe、Co、Ni、Cuの少なくとも1種類の元素で構成される相であることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

【請求項6】充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を主体とする負極と、正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質から成るリチウム二次電池において、前記リチウム二次電池の負極材料が請求項1から6に記載のいずれかの負極材料であることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系電解液二次電池に係わり、特に、高電圧、高エネルギー密度、高充電容量、長サイクル寿命の充放電特性を有し、かつ安全性の高いリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の分野では、機器を携帯使用する要望の高まりと共に、機器の小型軽量化が進んでいる。このため、高エネルギー密度を有す電池、特に二次電池の開発が要求されている。この要求を満たす二次電池の候補としてリチウム二次電池がある。リチウム二次電池は、ニッケルカドニウム電池、鉛蓄電池、ニッケル

水素電池に比べ、高電圧、高エネルギー密度を有し、しかも軽量である。

【0003】しかし、負極活物質としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池では、充電時に負極表面にリチウムがデンドライト析出し、正極との内部短絡や電解液に対し負活性化するために、電池の寿命や安全性の点で問題である。また、リチウム金属を使用することの危険性を回避するために、Li-PbやLi-Al等のリチウム合金を負極活物質に用いたリチウム二次電池が開発されている。しかし、このリチウム二次電池においても、デンドライト析出や微粉化の問題があり、十分な電池寿命を得られていない。

【0004】現在では、負極活物質に黒鉛を用いたリチウム二次電池が開発され、実用化に至っている。これは、リチウムイオンを黒鉛のC面間に挿入、離脱させる反応により、リチウムイオンを吸蔵、放出しており、化学的に活性な金属リチウムに比べれば安定であり、また、リチウムのデンドライト析出もない。このため、サイクル寿命も長くなり、安全性も向上した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】黒鉛を負極活物質に用いた場合は、約300mAh/gの放電容量である。黒鉛の重量密度が2.2g/cm³であるために体積容量密度はリチウム金属に比べ小さく、また黒鉛負極活物質を負極集電体に塗布した負極シートではさらに体積容量密度が小さくなる。この問題を解決するために、負極活物質に重量密度の大きな金属系無機材料を用いることが有効である。

【0006】特開平8-124568号公報は、Al、Zn、Sn、Pbから選択される少なくとも1種類の金属とNi、Co、Cu、Ti、Feから選択される少なくとも1種類の金属とを合金化した金属粉末を負極に用いた二次電池である。酸あるいはアルカリ溶液によりAl、Zn、Sn、Pbを選択的にエッチングすることで、上記合金の比表面積を大きくすることができるので、電解液との接触面積が増加し、負極へのリチウムイオンの拡散を容易にするとされている。また、同時にリチウムのデンドライト成長を抑制できるとされている。

しかし、Liを吸蔵できるAl、Zn、Sn、PbをLiを吸蔵できないNi、Co、Cu、Ti、Feと合金化した場合には、材料内部にLiを吸蔵できなくなるため、実質的に負極材料としての役割を果たさない。

【0007】特開平8-255610号公報では、リチウムと合金を形成する金属とリチウムと合金を形成しにくい金属のクラッド材を負極として用いることにより、リチウムと合金を形成する金属のみから構成された負極と比べ、充放電の繰り返しに伴う膨張収縮による負極の破壊を抑制できる。これにより、充放電効率の低下が抑えられ、高エネルギー密度で長寿命のリチウム二次電池が実現できるとされている。しかし、上記のようなクラッド

材の場合、Liと合金を形成する金属層が充放電に伴い膨張収縮を繰り返し、一方のLiと合金を形成しない金属層との間に応力を発生することから、破壊は避けることができず、実際に負極材料として用いることは不可能である。

【0008】そこで、本発明は、充放電の繰り返しによる負極活物質の崩壊を抑制し、高容量、長寿命で、充放電速度の違いによる容量および寿命の劣化が少ないリチウム二次電池用負極活物質を提供すると共に、この負極活物質を用いることにより、充放電容量が大きく、エネルギー密度が高く、サイクル寿命の長いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】発明者らは、金属系負極材料の劣化原因が、充放電の際に発生する構造変化、すなわち負極材料の崩壊にあることに着目し、金属系負極材料の崩壊を抑制する方法を見出し、優れた特性を有するリチウム二次電池用負極材料およびリチウム二次電池を発明するに至った。

【0010】充放電によりLiを吸蔵、放出することの出来るSi粒子を負極活物質とした場合には、不可逆容量が約75%と非常に大きく、また充放電サイクル特性も著しく悪いが、粉末焼結法でSiとCuの粒子を複合化させた粉末を作製し、同様な充放電試験を実施した結果、不可逆容量が約20%となり、充放電サイクル特性も改善された。このことから、充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出するリチウム二次電池用負極材料において、前記負極材料の充放電を担う負極活物質が材料組織上2相以上を含む粒子で構成されていることにより、その充放電特性が著しく改善されることを見出した。Si単独で粒子を形成している場合には、充放電によりSi粒子が崩壊して充放電に寄与しなくなるために、充放電特性が劣化すると考えられる。

【0011】一方、SiとCuを複合化して2相からなる粒子では、実質的に充放電に寄与しないCuがSiと結合していることにより、充放電によるSi相の崩壊を抑制し、充放電特性が改善されたと考えられる。したがって、Cuのような充放電に寄与しない相と、Siのように充放電を担う相とから成る粒子を負極材料に用いることで、充放電特性に優れるリチウム二次電池を提供することができる。Siと同様に充放電によりLiを吸蔵、放出することができる元素は、3B, 4B, 5Bに属し、Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Biである。特に、Al, Si, Sn, Pbを用いることによりリチウム二次電池の充放電特性が飛躍的に向上する。また、これらのLiを吸蔵することができる元素は、不可避的不純物元素が含有されている場合でもその吸蔵特性が保持される範囲内であれば、充放電特性を劣化させる原因とはならない。したがって、異なる元素が添加されている場合でも充放電において問題はな

い。

【0012】Liの吸蔵、放出は、上記金属元素単体だけでなく、ある種の金属間化合物でも可能である。その金属間化合物とは、主にAl, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Biのうちの少なくとも1種類を構成元素の一つとする金属間化合物である。これらの金属間化合物は、充放電容量は大きいものの、サイクル寿命が短く、そのものだけでは実用化できない。そこで、Liを吸蔵できない金属と複合化させることを試みた。金属間化合物としてNiSi₂を用いた。この粒子は、400mA h/gを超える初期放電容量をもつが、充放電寿命が短い。そこで、粉末焼結法によりCuと複合化し、NiSi₂とCuの2相をもつ粒子を作製した。

【0013】この粒子を用いて充放電試験を実施すると、容量が350mA h/g以下に低下したが充放電寿命が長くなった。つまり、Cuとの複合化により充放電特性が改善された。黒鉛系負極材料の放電容量は約300mA h/gであるが、NiSi₂は重量密度が黒鉛の2倍以上であるので、負極シートを形成したときの実質的な体積容量密度は、黒鉛系負極材料に比べ1.5倍以上である。したがって、Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Biのうちの少なくとも1種類を構成元素の一つとする金属間化合物もLiを吸蔵しない金属と複合化することにより、その充放電特性が向上する。

【0014】Liを吸蔵しない金属は、主に4A, 5A, 6A族に属する金属元素およびMn, Fe, Co, Ni, Cuである。これらの金属は、充放電電流を印加しても内部にLiを吸蔵することはない。したがって、充放電の際もLiの吸蔵、放出に伴う膨張収縮がなく、その構造が崩壊することはない。これらの金属を上記のLiを吸蔵することができる金属と複合化すると、その構造を安定させ、充放電特性の劣化を抑えることができる。

【0015】特に、Liを吸蔵することができる相とLiを吸蔵しない相が共存する粒子を負極材に用いると、クラッド材と異なり、充放電の際のLiを吸蔵することができる相の膨張収縮を緩和し、しかも構造を安定に保つことができる。また、4A, 5A, 6A族に属する金属元素およびMn, Fe, Co, Ni, Cuで構成されるLiを吸蔵しない相は、これらの金属単体でもまた合金でもよい。前記のようにCuとSiを複合化するとその充放電特性を改善、向上させることができた。

【0016】これと同様にCu-Ni合金とSiを複合化してもCuとSiの複合体と同様に充放電特性を改善することができる。したがって、Liを吸蔵しない相は、4A, 5A, 6A族元素およびMn, Fe, Co, Ni, Cuの少なくとも1種類の元素で構成される相でなければならない。特に、電解液中での安定性を考慮すると、Cr, Fe, Co, Ni, Cuおよびこれらの元

素を主要構成元素とする合金が好ましい。

【0017】 Li を吸蔵することができる相と Li を吸蔵しない相とが共存する粒子は、その粒径は $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。特に、 Li 電池用負極を作製するときの塗布性や、充放電特性から $40\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

【0018】 Li を吸蔵することができる相と Li を吸蔵しない相は、応力緩和の点で互いにできるだけ微細に混合されている状態が好ましい。このことにより、容量が比較的大きい値で安定に保持され、サイクル寿命が長くなる。

【0019】上記のような Li を吸蔵することができる相と Li を吸蔵しない相が共存する粒子を用いて負極を作製するとき、粒子自体の導電性が良いので導電材を用いる必要はないが、充放電に伴う導電性低下を補うために導電材を混合して負極を形成することもできる。このときの導電材は、炭素粉末でも金属粉末を用いても導電性が良好で電解液との反応性が弱いものであれば特に問題はない。

【0020】また、負極を作製するときには接着剤を用いる。接着剤としては、例えばEPDM、PVDF、ポリテトラフルオロエチレン等電解液と反応しないものであれば特に限定されない。接着剤の配合量は、上記負極活物質と導電材の合計重量に対して、 $1\sim30\text{ w.t.\%}$ 、特に $4\sim15\%$ が好ましい。前記合剤を用いた負極形状としては、シート状、フィルム状の金属箔上に塗布、あるいは発泡金属に充填などして電池形状に対応した負極とすることが可能である。

【0021】このようにして得られた負極は、通常用いられる正極、セパレータおよび電解液と組合せることにより最適なリチウム二次電池とができる。正極に用いる活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_4 等のリチウムを含有した複合酸化物が用いることができ、これに導電材および粘結剤を混合したものをA1箔等の集電体に塗布して正極とする。セパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレンやポリオレフィン系の多孔質膜が用いられている。また電解液としては、プロピレンカーボネイト(PC)、エチレンカーボネイト(EC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、ジメチルカーボネイト(DMC)、メチルエチルカーボネイト(MEC)等の2種類以上の混合溶媒が用いられる。また、電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等があり、上記溶媒に溶解したもののが用いられる。

【0022】リチウム二次電池用負極材料に、リチウムを吸蔵することができる相とリチウムを吸蔵しない相が共存する粒子を負極活物質として用いることにより、充放電容量の増大、電気伝導性の向上、出力密度の向上、サイクル特性の向上、および高速充放電が可能となつた。

【0023】

【発明の実施の形態】

(実施例1) 平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ のSi粒子と平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ のCu粒子をVミキサーで混合した。混合重量比は、Si : Cu = 1 : 1とした。この混合粉の一部は、黒鉛、非晶質炭素およびPVDFのN-メチルピロリドン溶液と混練し、Cu箔に塗布した。合剤中の各成分の重量比は、Si-Cu混合粉 : TJS : AB : PVDF = 85 : 6 : 3 : 6である。また、Cu箔の厚さは $20\ \mu\text{m}$ である。塗布後、 80°C で数時間乾燥させ、 0.5 ton/cm^2 の圧力でプレスした後、さらに 120°C で3時間、真空乾燥した。

【0024】このような操作により負極シートを作製した。上記混合粉の残りは、Mo製の治具で 1.0 ton/cm^2 の圧力でプレス成形した後、治具ごと 900°C 、1時間の真空加熱を行った。得られた成形体を粉碎して、Si-Cu結合粉を得た。Si-Cu結合粉はSi粒子とCu粒子とが接合されて1つの粒子を形成しており、SiとCuの界面にはSi-Cuの化合物層が形成されていた。Si-Cu結合粉はふるいを用いて分級し、 $32\ \mu\text{m}$ 以下の粉末のみを負極材として用いた。

【0025】このSi-Cu結合粉は、Si-Cu混合粉と同様の配合および方法でCu箔に塗布し、負極シートに加工した。これらの負極シートを、対極および参照極をLi金属として単極評価を実施した。このとき、電解液はLiPF₆を 1 mol/l 含むEC : DMC = 1 : 2の溶液を用いた。また、充放電電流は 1 mA/cm^2 となるように調整し、参照極に対する負極の電位が $0.01\sim1\text{ V}$ の範囲で充放電試験を行った。

【0026】充放電試験結果を図1に示す。Si-Cu混合粉では初期充電容量が 1865 mA h/g と非常に大きい。また、初期放電容量は 553 mA h/g で黒鉛負極に比べ大きな値であった。しかし、初期充電容量と初期放電容量の差である不可逆容量は 1312 mA h/g であり、不可逆容量の初期充電容量に対する比は0.76で非常に大きな値となった。これに対して、Si-Cu結合粉は初期充電容量 651 mA h/g 、初期放電容量 523 mA h/g であり、混合粉に比べ充放電容量は小さくなつたが不可逆容量が非常に小さくなつた。また、初期放電容量の95%以上を維持するサイクル数は、混合粉では1サイクルだけであったが、結合粉では26サイクルであった。

【0027】(実施例2) 実施例1と同種のSiおよびCu粉末を、遊星型ボールミリング装置でメカニカルアロイング処理を施した。SiとCuの粉末重量比は、ほぼ1 : 2である。このとき、ステンレス鋼製の容器およびボールを用いた。容器およびボールを構成する元素が、メカニカルアロイングの間に粉末中に混入する可能性があるので、まずCu粉末のみを容器内に装填しボールミリング装置を運転した。この後、複合化するための

S_i および Cu 粉末を容器に装填してメカニカルアロイングを施した。メカニカルアロイングにより得られた粉末は、S_i と Cu が層状に積層した状態であり、S_i と Cu それぞれの層の厚さは 1 μm 以下であった。得られたメカニカルアロイング粉末から、さらに 3 2 μm 以下の粉末を分級した。

【0028】この粉末を用いて実施例 1 と同じ配合比および作製条件で、負極シートを作製した。ここでのメカニカルアロイング粉末の化学組成は、S_i が 39.3%， Cu が 60.7% であった。また、S_i と Cu の重量比がほぼ 1 : 2 となるように V ミキサーで混合した S_i - Cu 混合粉、およびこの混合粉を実施例 1 と同様にして結合させた結合粉も上記と同じ配合比および作製条件で負極シートを作製した。これらの負極シートの充放電特性の単極評価を実施したが、その条件は実施例 1 と同じである。

【0029】充放電試験結果を図 2 に示す。いずれの粉末とも組成はほぼ等しいが、混合粉に比べ結合粉は充放電特性が向上し、またメカニカルアロイング粉末は結合粉よりさらに特性が向上した。

【0030】(実施例 3) 平均粒径約 10 μm の A 1 粒子と平均粒径約 5 μm の Cu 粒子を実施例 2 と同様に遊星型ボールミーリング装置でメカニカルアロイングを施した。得られた粉末は、S_i - Cu メカニカルアロイング粉末と同様に層状の組織を有していた。A 1 - Cu メカニカルアロイング粉末の化学組成は、A 1 が 38.8%， Cu が 61.2% であった。このメカニカルアロイング粉末も、3 2 μm 以下に分級した後、実施例 1 と同様の方法で負極シートを作製した。また、A 1 と Cu 粒子を混合しただけの混合粉でも負極シートを作製した。

【0031】これらの負極シートも実施例 1 と同様の充放電試験を実施した。その結果を図 3 に示す。これより、メカニカルアロイング粉末は混合粉に比べ、その充放電特性が向上した。

【0032】(実施例 4) 粒径が 3 2 μm 以下の NiS_{i2} 粒子と平均粒径約 5 μm の Cu 粒子を重量比で 1 : 1 となるように V ミキサーで混合した後、その一部は混合粉のまま負極シートを作製し、残部は実施例 1 と同様に粉末冶金法により結合粉とし負極シートを作製した。ここでの負極シート作製方法は実施例 1 と同様である。また、充放電特性も実施例 1 と同様にして試験した。その結果を図 4 に示す。混合粉は、初期放電容量の 9.5% を維持するサイクルが 1 サイクルであるのに対し、結合粉では 3 3 サイクルであった。

【0033】(実施例 5) 比較例として、黒鉛系材料である TJS P を主体とする負極シートを作製した。TJS P と PVDF の N-メチルピロリドン溶液とを混練して、これを Cu 箔に塗布した。ここで、TJS P と PVDF の重量比は 90 : 10 である。この後は、実施例 1 と同様の作製方法で従来型負極シートを得た。また、こ

の従来型負極シートの充放電試験も実施例 1 と同様に実施した。その結果を図 5 に示す。TJS P を負極活物質とする負極シートでは、充放電サイクルは安定しているが、放電容量が約 300 mA h / g であるために、実施例 1 から 4 に示した複合化負極に比べ容量が小さい。

【0034】(実施例 6) 厚さ 20 μm の A 1 箔に LiCoO₂ 活物質と人造黒鉛と PVDF を重量比で 87 : 9 : 4 とした合剤を片面 90 μm となるように両面に塗布し、乾燥、圧延した正極 21 と、厚さ 20 μm の Cu 箔に実施例 4 で作製した NiS_{i2} - Cu 結合粉と人造黒鉛と PVDF を重量比で 86 : 8 : 6 とした合剤を片面 50 μm となるように両面塗布し、乾燥、圧延した負極 22、および厚さ 25 μm のポリエチレン製多孔質のセパレータ 23 を、図 6 に示すように捲回して外寸法 18 φ × 65 mm の電池缶に収納し、電解液として 1MLiPF₆ - EC / DMC を用いて、その特性を評価した。

【0035】試験条件は、充放電速度 0.5 C、充電終止電圧 4.2 V、放電終止電圧 2.5 V とした。その結果、320 Wh / l のエネルギー密度が得られ、100 サイクルまで安定した性能を示した。

【0036】

【発明の効果】本発明は、負極材料の充放電を担う負極活物質がリチウムを吸蔵することができる相とリチウムを吸蔵しない相を共に含む粒子で構成されることにより、充放電に伴う互いの構造変化を緩和し合い、粒子の崩壊を抑制し、充放電容量が大きく、不可逆容量が小さく、充放電サイクル寿命が長いリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

30 【図 1】本発明の S_i - Cu 混合粉および S_i - Cu 結合粉の充放電サイクルを示す特性図。

【図 2】 S_i - Cu 系粉末の充放電サイクル特性。

【図 3】 A 1 - Cu 混合粉および A 1 - Cu 結合粉の充放電サイクルを示す特性図。

【図 4】 NiS_{i2} - Cu 混合粉および NiS_{i2} - Cu 結合粉の充放電サイクルを示す特性図。

【図 5】 TJS P 粉末の充放電サイクルを示す特性図。

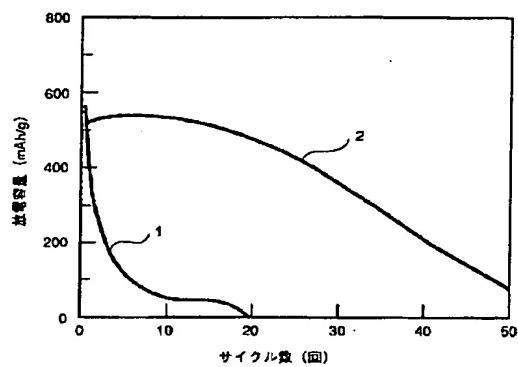
【図 6】本発明の円筒型電池の構成図。

【符号の説明】

40 1 … S_i - Cu 混合粉の充放電サイクル特性曲線、2 … S_i - Cu 結合粉の充放電サイクル特性曲線、3 … S_i - Cu 混合粉の充放電サイクル特性曲線、4 … S_i - Cu 結合粉の充放電サイクル特性曲線、5 … S_i - Cu MA 粉の充放電サイクル特性曲線、6 … A 1 - Cu 混合粉の充放電サイクル特性曲線、7 … A 1 - Cu MA 粉の充放電サイクル特性曲線、8 … NiS_{i2} - Cu 混合粉の充放電サイクル特性曲線、9 … NiS_{i2} - Cu 結合粉の充放電サイクル特性曲線、10 … TJS P 粉末の充放電サイクル特性曲線、21 … 正極、22 … 負極、23 … セパレータ、24 … 正極端子、25 … 負極端子。

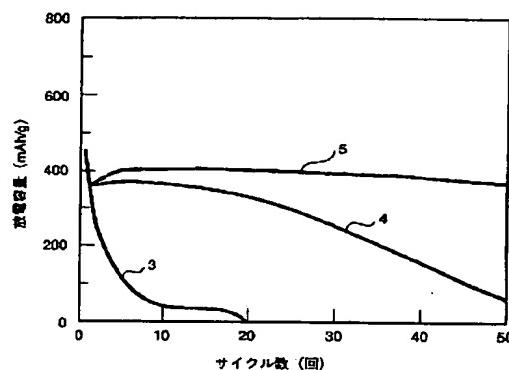
【図1】

図 1



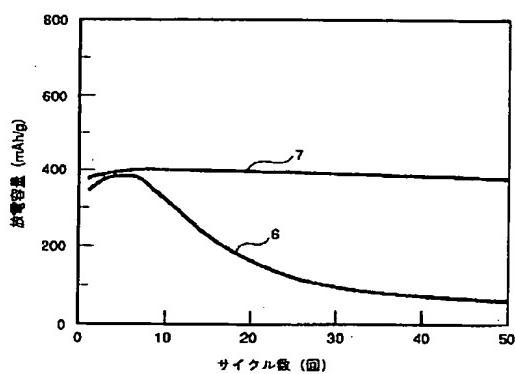
【図2】

図 2



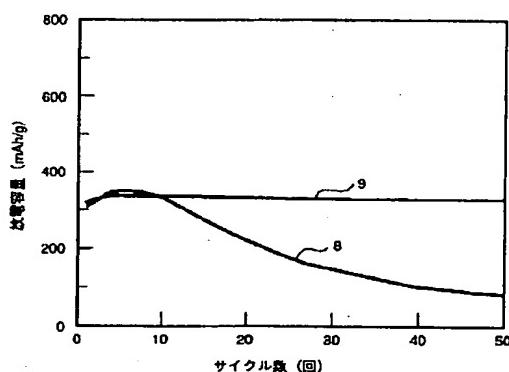
【図3】

図 3



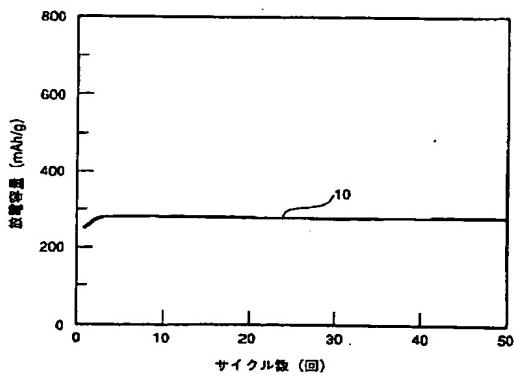
【図4】

図 4



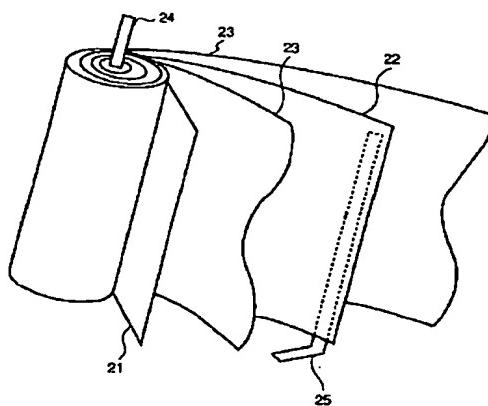
【図5】

図 5



【図6】

図 6



フロントページの続き

(72) 発明者 村中 廉
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
(72) 発明者 稲垣 正寿
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 児玉 英世
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
(72) 発明者 青野 泰久
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内